

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 29 654.9

Anmeldetag: 01. Juli 2003

Anmelder/Inhaber: Siemens Aktiengesellschaft, 80333 München/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von organischen
Solarzellen oder Photodetektoren

IPC: H 01 L 51/40

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 8. Juli 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Schäfer

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Beschreibung

Verfahren zur Herstellung von organischen Solarzellen oder Photodetektoren

5

Die Erfindung betrifft die Herstellung von organischen Solarzellen, die insbesondere auf Polymerbasis aufgebaut sind.

10

Der typische Zellaufbau einer Solarzelle besteht aus einem Schichtaufbau, der eine positive Elektrode beinhaltet, eine organische Halbleitermischung und eine negative Elektrode. Als Material für die positive Elektrode kann beispielsweise ITO/PEDOT:PSS verwendet werden. Die Halbleitermischung besteht aus einem organischen Material, beispielsweise einem Polymer. Die Halbleitermischung beinhaltet sowohl n-leitende Halbleitermoleküle als auch p-leitende Halbleitermoleküle. Diese Halbleitermischschicht wird als Bulk-Heterojunction-Schicht bezeichnet. Weiterhin eingesetzte Materialien beziehen sich beispielsweise auf die negative Elektrode, die aus Ca/Ag oder LiF/Al bestehen kann. Die oben angeführten Stoffe stellen jedoch nicht ausschließlich die entsprechenden Elemente dar, sondern es sind auch andere Materialkombinationen möglich. Der in der Bulk-Mischschicht vorhandene Donor kann beispielsweise ein konjugiertes Polymer und der Akzeptor beispielsweise ein lösliches Methanofulleren sein.

30

Eine wesentliche Schwierigkeit bei der Produktion von Bulk-Heterojunction-Solarzellen ist die Ausbildung einer gewünschten Phasen-Morphologie bezüglich des n-Halbleiters und des p-Halbleiters. Dieses Problem kommt u.a. durch die unterschiedliche Löslichkeit der einzelnen Komponenten in dem gemeinsamen Lösungsmittel zustande.

35

Bisher wurde versucht, mit einem einzigen Lösungsmittel, das die verwendeten organischen Halbleiter derart löst, dass entsprechend dicke und homogene, gut durchmischte Halbleiterfilme hergestellt werden können die gewünschte Morphologie zu

- erhalten. Aufgrund besonders hoher Anforderungen an das Lösungsmittel ist dessen Wahl sehr eingeschränkt. Gewünscht ist beispielsweise, dass die Formierung eines Konzentrationsgradienten in der Verteilung der Halbleiter im sogenannten Bulk mit passender Morphologie der Halbleitermischung im aufgetragenen Film geschieht. Beispielsweise ist man auch bei der Phasentrennung im Bereich der Excitonen Diffusionslänge bei der Wahl eines Lösungsmittels besonders eingeschränkt; [1].
- 10 Alternativ wurden bisher Geometrien untersucht, die durch das sukzessive Aufbringen der einzelnen Halbleiterschichten hergestellt wurden. U. a. wurde versucht, einen sogenannten Bilayer mit scharfer Grenze zwischen den beiden Halbleitern zu verwenden; [2]. Oder es wurde ein „Stratified Multilayer“
- 15 entwickelt; [3]. Bei diesem sind Interdiffusionsschichten ausgebildet, in denen die obere Schicht ein wenig in die untere Schicht eindringen kann. Dies führt zu einer teilweisen Verzahnung oder Vermischung durch Diffusion.
- 20 Die Aufgabe der Erfindung ist es, ein Herstellungsverfahren für eine organische Solarzelle anzugeben, mittels dem eine Bulk-Heterojunction-Mischschicht ausgebildet werden kann.
- 25 Die Lösung dieser Aufgabe geschieht durch die Merkmalskombination des Patentanspruchs 1. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind den Unteransprüchen zu entnehmen.
- 30 Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass eine Bulk-Heterojunction-Mischschicht durch die serielle Auftragung von Lösungen mit nur jeweils einem organischen Halbleiter möglich ist. Im Vordergrund steht die Phasen-Morphologie der n- und p-Halbleiter. Um diese gezielt auszubilden, insbesondere um den Bulk-Heteroübergang darzustellen, ist während der Abscheide- bzw. Erstarrungszeiten die Phasenausbildung genau zu
- 35 steuern.

Ein wesentlicher Beitrag der Erfindung besteht in der technologisch einfacheren Herstellung einer Bulk-Heterojunction-Zelle. Obwohl zwei seriell aufzutragende Schichten vorgesehen sind, ergibt sich insgesamt eine größere Freiheit in der Lösungsmittel-Wahl, verbunden mit wesentlichen Vorteilen für die gesamte Herstellung. Wird die Schicht des Heteroübergangs als ein Bulk dargestellt, so liegt eine gesamte Vermischung der n-Halbleiter und der p-Halbleiter vor. Diese Darstellung ist anhand der Erfindung möglich, indem sich durch Auftragung zweier serieller Schichten eine Bulk-Heterojunction ergibt und gleichzeitig beim Abscheidevorgang jeder einzelnen Schicht eine optimale Abstimmung zwischen den enthaltenen Halbleiter-Materialien und den entsprechenden Lösungsmitteln möglich ist. Dies ergibt die genannten größt möglichen Freiheiten bei der Lösungsformierung. Ein wesentlicher Punkt ist die geringfügige Anlösung der ersten Schicht beim Auftragen der zweiten Schicht auf die erste. Somit vermengt sich die erste Halbleiterschicht zumindest teilweise mit der zweiten Halbleiterschicht.

Im Folgenden werden spezielle die Erfindung nicht einschränkende Ausführungsbeispiele beschrieben:

Die Figur zeigt den Vergleich von Kennlinien von Solarzellen, die einerseits nach dem Stand der Technik und andererseits entsprechend der Erfindung hergestellt sind.

Die in der Figur dargestellten Kennlinien betreffen zum einen, dargestellt mit ausgefüllten Kreisen, eine mit normalem Spincoaten hergestellte Solarzelle, wobei in einer Lösung sowohl die n-Halbleiter als auch die p-Halbleiter gelöst sind. Mit ausgefüllten Quadraten dargestellte Kennlinien betreffen eine Solarzelle, die durch aufeinander folgendes Auftragen von Schichten hergestellt wird, wobei bei der Herstellung jeder Schicht in der dazu verwendeten Lösung entweder nur n-Halbleiter vorhanden sind oder entsprechend p-Halbleiter. Die Kennlinie nach dem Stand der Technik und nach der Erfindung

unterscheiden sich nicht wesentlich, sowohl bei der Aufnahme einer Dunkelkennlinie als auch bei der Aufnahme einer Kennlinie unter Beleuchtung.

- 5 Die wesentlichen Vorteile der Erfindung liegen in der großen Freiheit bei der Lösungsmittelformulierung.

Die Darstellung einer organischen Solarzelle mit einer Bulk-Heterojunction-Mischschicht kann beispielsweise wie folgt ab-
10 laufen:

- Auf ein Trägersubstrat, beispielsweise Glas, ITO/PEDOT:PSS, wird zuerst ein organischer Halbleiter aufgetragen. Dies geschieht beispielsweise durch Spincoaten, Rakeln oder Printing. Dabei kann die Wahl des ersten Lösungsmittels auf die
15 Löslichkeit des ersten Halbleiters besonders vorteilhaft abgestimmt werden. Als erster Halbleiter wird beispielsweise verwendet P3HT, PPV. Die Formulierung der zweiten Lösung ist in Bezug auf die Löslichkeit des zweiten Halbleiters ebenfalls optimiert. Als zweiter Halbleiter wird beispielsweise
20 ein Fulleren verwendet. Der erste Halbleiter bzw. die erste Halbleiterschicht muss jedoch eine geringfügige Löslichkeit in dem Lösungsmittel zur Prozessierung der zweiten Halbleiterschicht aufweisen. Beim Auftragen der zweiten Lösung auf die erste Schicht, was ebenfalls mit einer additiven Auf-
25 tragsmethode wie Rakeln oder Printing erzielt wird, wird der erste Halbleiter geringfügig angelöst und vermischt sich mit dem zweiten Halbleiter. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hat sich beim Vermischen der jeweils sehr dünnen Schichten eine Bulk-Heterojunction-Mischschicht ausgebildet. Damit
30 kann für jeden Halbleiter eine optimale Phasen-Morphologie erzielt werden, jedoch gleichzeitig eine weitgehende, Durchmischung realisiert werden.

Literaturangaben:

- 5 [1] Brabec, C.J.; Sariciftci, N.S.; Hummelen, J.C.: Plastic solar cells; Advanced Functional Materials; 2001, 11, no.1, p.15-26
- [2] Brabec et al., Thin solid Films 403-404 (2002) 368-372
- 10 [3] Shaheen, S.E.; Brabec, C.J.; Sariciftci, N. S.; Padinger, F.; Fromherz, T.; Hummelen, J. C.: 2.5% efficient organic plastic solar cells; Applied Physics Letters, 2001, 78, no.6, p. 841-3

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von organischen Solarzellen oder Photodetektoren, insbesondere auf der Basis von organischen Polymeren, bestehend aus folgenden Schritten:
 - auf einer Elektrode wird eine erste organische n- oder p-leitende Halbleiterschicht aufgebracht,
 - auf der festen ersten organischen Halbleiterschicht wird eine zweite organische Halbleiterschicht mit der entsprechend anderen Leitfähigkeit aufgebracht, deren Lösungsmittel die erste organische Halbleiterschicht teilweise auflöst, so dass sich der erste Halbleiter mit dem zweiten Halbleiter vermischt und eine Bulk-Heterojunction-Mischschicht bildet,
 - eine zweite Elektrode wird gegenüberliegend zur ersten aufgebracht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel der jeweiligen Schicht auf die Löslichkeit des in dieser Schicht abzuscheidenden Halbleiters abgestimmt ist.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Auftragung einer Schicht durch Rakeln oder durch ein Druckverfahren geschieht.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Donor ein konjugiertes Polymer verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Akzeptor ein lösliches Methanofulleren verwendet wird.

Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von organischen Solarzellen oder Photodetektoren

5

Verfahren zur Herstellung von organischen Solarzellen oder Photodetektoren, insbesondere auf der Basis von organischen Polymeren, bestehend aus folgenden Schritten:

- 10 - auf einer Elektrode wird eine erste organische n- oder p-leitende Halbleiterschicht aufgebracht,
- auf der festen ersten organischen Halbleiterschicht wird eine zweite organische Halbleiterschicht mit der entsprechend anderen Leitfähigkeit aufgebracht, deren Lösungsmittel die erste organische Halbleiterschicht teilweise an-
- 15 löst, so dass sich der erste Halbleiter mit dem zweiten Halbleiter vermischt und eine Bulk-Heterojunction-Mischschicht bildet,
- eine zweite Elektrode wird gegenüberliegend zur ersten aufgebracht.

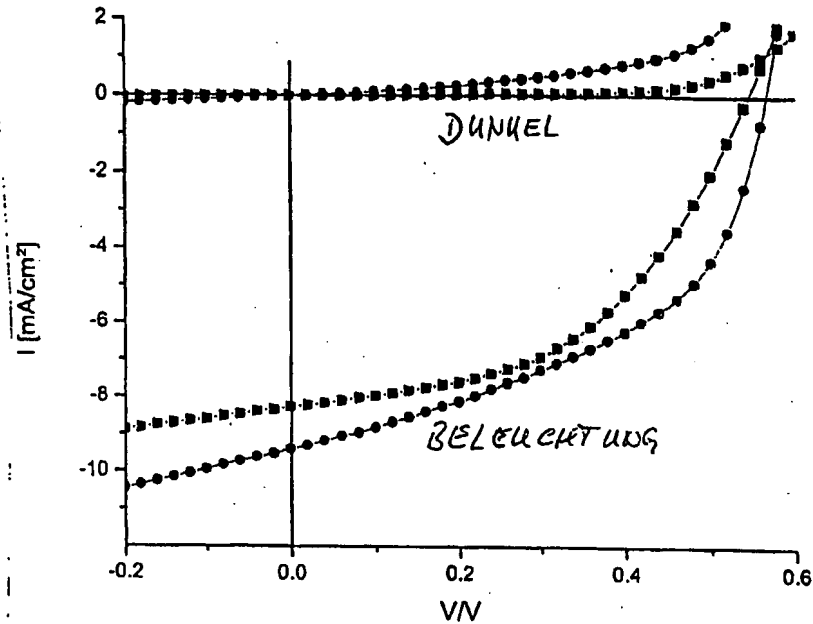
20

Figur

2003 09493

And 200305984

Figur



- - aufeinander folgende Beschichtung
- - Standard-Beschichtung mit einer Lösung